MOLEKULARREFRAKTION, MOLEKULARVOLUMEN UND DISSOZIATION IN NICHT-WÄSSRIGEN LÖSUNGSMITTELN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

FRITZ RÖHRS

AUS DRESDEN.

ACAD. LANDWIRTSCH. BIBL.

DRUCK VON B. G. TEUBNER IN DRESDEN.

1910.

Referent:

Professor Dr. HEYDWEILLER.

MEINER MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0138

Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Dissoziation in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

§ 1. Einleitung.

Unter Molekularrefraktion versteht man bekanntlich eine Funktion von Brechungsexponent und Dichte, von der gefordert wird, daß sie bei Änderung des Druckes, der Temperatur und des Aggregatzustandes eine Konstante bleibt. Eine solche Funktion, die diesen Bedingungen mit aller Strenge Genüge leistet, ist noch nicht gefunden, wohl aber sind teils empirisch, teils theoretisch eine Anzahl von Ausdrücken aufgestellt worden, die bei den angegebenen Forderungen wenigstens annähernd den Charakter einer Konstanten behalten. Von ihnen kommen heute nur noch in Frage $A\frac{n-1}{d}$ und $A\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$, worin A das Äquivalentgewicht des betreffenden Körpers, n seinen Brechungsexponenten und d seine Dichte bedeutet. Diese Formeln sind für Gase und Flüssigkeiten an einem außerordentlich großen Beobachtungsmaterial geprüft worden, wobei sich gezeigt hat, daß beiden Ausdrücken nur eine sehr angenäherte Konstanz zuzuschreiben ist. Der Prüfung der Formeln an festen Körpern, speziell an Salzen, stellen sich gewisse Schwierigkeiten entgegen, denn eine große Anzahl von Salzen besitzt nicht nur einen, sondern zwei oder drei Brechungsexponenten. Dieser Umstand führte dazu, die zu untersuchenden Substanzen durch ein indifferentes Lösungsmittel aufzulösen, wobei natürlich Wasser am nächsten lag, eine Methode, die in letzter Zeit fast ausschließlich angewendet worden ist. Nach der Landoltschen Mischungsregel erhält man dann für die Refraktion die beiden Formeln:

$$R = \frac{n_1-1}{d_1}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n_2-1}{d_2}\cdot\frac{100-p}{p}$$

$$R' = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\cdot\frac{1}{d_1}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\cdot\frac{1}{d_2}\cdot\frac{100-p}{p},$$

worin n_1 und n_2 die Brechungsexponenten von Lösung und Lösungsmittel, d_1 und d_2 deren Dichten und p den Prozentgehalt der Lösung bedeutet. Durch Multiplikation mit dem Äquivalentgewicht A ergibt sich hieraus die Äquivalentrefraktion des gelösten Körpers, AR bzw. AR'. Da diese Gleichungen jedoch den Einfluß der Beobachtungsfehler nicht einfach übersehen lassen und außerdem oft zu recht umfangreichen Rechnungen führen, sind sie von Hallwachs[1]) auf die Form gebracht worden:

$$AR = 1000\, v\, (n - n_0) + (n_0 - 1)\, \varphi \text{ und} \qquad 1)$$

$$R'/R = C_1 + \frac{1000\, v}{AR} [C_2 + C_3\, (n - n_0) + C_4\, (n - n_0)^2] \qquad 2)$$

Hierin bedeuten:

$C_1 \ldots C_4$: Konstanten;

v: Verdünnung (Anzahl der Liter Lösung pro Grammäquivalent);

n_1, n_0: Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels;

φ: Molekularvolumen des Körpers in der Lösung, das sich für wässrige Lösungen nach der Formel ergibt:

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000\, v\, (s - 1)^2)$$

(s = Dichte der Lösung, Q = Dichte des Wassers).

Für andre als wäßrige Lösungen modifiziert sich die letztere Formel ein wenig, wie weiter unten gezeigt werden soll. Wie man sieht, ergibt sich die Äquivalentrefraktion AR (und daraus auch AR') als Summe der beiden Größen $1000\, v \cdot \Delta n = 1000\, v\, (n - n_0)$, der sogenannten molekularen Brechungsdifferenz, und $(n_0 - 1)\, \varphi$, um deren Bestimmung es sich zunächst handelt.

1) F. Kohlrausch und Hallwachs haben gezeigt[3]), daß das Molekularvolumen eines Körpers in wäßriger Lösung stark abnimmt, wenn man zu größeren Verdünnungen übergeht, und zwar am meisten im Gebiet der stärksten Verdünnung (Tab. VII, Ann. 53, 39, 1894). Da die stärkste Abnahme des Molekularvolumens im allgemeinen bei stark dissoziierten Elektrolyten vorkommt, wenn auch nicht bei allen das Molekularvolumen stark abnimmt, und da weiterhin der Nichtelektrolyt Zucker

1) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. u. Chemie **53**, 1, 1894.

2) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Ann. **53**, 35, 1894.

3) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Göttinger Nachrichten **93**, 350; Ann. d. Phys. **50**, 118, 1893; **53**, 14, 1894.

zu den Substanzen gehört, die nur eine schwache Abnahme des Molekularvolumens mit steigender Verdünnung zeigen, hatte es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß diese Abnahme mit der Dissoziation zusammenhängen möchte, ein Schluß, der vielfach gemacht worden ist und der neuerdings durch eine Arbeit von Heydweiller[1]) auch eine rechnerische Unterlage erhielt. Herrn Heydweiller gelang es nachzuweisen, daß zwischen dem Dissoziationsgrade i einer Lösung und dem molekularen Dichtezuwachs $\frac{s-1}{m} = (s-1)\,v$ des gelösten Körpers innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen für wäßrige Lösungen die Beziehung besteht:

$$\frac{s-1}{m} = Ai + B(1-i),$$

worin A und B für eine jede Substanz charakteristische, von der Konzentration unabhängige Konstanten bezeichnen, auf deren weitere physikalische Deutung kurz darauf Tereschin[2]) einging. Es entsteht nun die Frage nach dem Verlauf des Molekularvolumens in anderen Lösungsmitteln, deren dissoziierende Kraft wesentlich geringer ist als die des Wassers. Daß eine derartige Untersuchung bisher unterblieben ist, beruht wohl einerseits darauf, daß man den Einfluß der Dissoziation ohne weiteres voraussetzte und deshalb gerade wäßrige Lösungen untersuchte, bei anderen aber keinen Grund fand, eine ähnliche Abnahme des Molekularvolumens zu vermuten; zweitens aber beruht es wohl darauf, daß die Versuche nur brauchbare Resultate geben konnten, wenn große Genauigkeiten erzielt wurden. War dies schon bei wäßrigen Lösungen mit Schwierigkeiten verknüpft, so ist das bei anderen hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln noch schwieriger, sowohl wegen ihrer größeren Flüchtigkeit als auch wegen ihrer größeren Wärmeausdehnung. Im folgenden ist zunächst der Versuch gemacht worden, die von Kohlrausch und Hallwachs für wäßrige Lösungen ausgebildete und verfeinerte Auftriebsmethode auch auf nichtwäßrige Lösungen anzuwenden, um die Dichte der Lösungen zu bestimmen. Wenn auch einerseits hierbei die

1) A. Heydweiller, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**, 37, 1909, Ann. d. Phys. **30**, 873, 1909. Vgl. auch W. F. Magie, Phys. Rev. **25**, 13, 1909.

2) S. Tereschin, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**, 211, 1909.

eben erwähnten Verhältnisse die Versuche erheblich erschwerten und zu verhindern schienen, daß man die bei Kohlrausch und Hallwachs erzielte Genauigkeit der Dichtebestimmung von ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ erreichte, so wurden diese Schwierigkeiten andrerseits dadurch kompensiert, daß die Oberflächenkräfte bzw. die Einwirkungen auf den Aufhängefaden hier bedeutend geringer sind als bei wäßrigen Lösungen, so daß es schließlich glückte, dieselbe Genauigkeit wie bei Kohlrausch und Hallwachs zu erreichen. Aus den gewonnenen Resultaten läßt sich der Schluß ziehen, daß die Abnahme des Molekularvolumens mit der Verdünnung bei sehr verdünnten Lösungen durchaus nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt ist, sondern bei alkoholischen und azetonischen Lösungen, die in folgendem untersucht worden sind, in gleichem oder noch höherem Grade vorkommt; ebenso besteht die Heydweillersche Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und molekularem Dichtezuwachs. Aus den angestellten Versuchen folgt im Verein mit früheren, daß, soweit bisher Untersuchungen vorliegen, beim Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel die ersten hinzugefügten Substanzmengen eine größere Kontraktion bewirken als die nachfolgenden. Es führt dies zu der Anschauung (s. auch Tereschin l. c.), daß mit fortschreitender Dissoziation immer neue Kontraktionskerne geschaffen werden, in deren unmittelbarer Umgebung, innerhalb der Wirkungssphäre eines Jons, sich die Dichte des Lösungsmittels ändert; eine Systematik läßt sich auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials nicht finden.

2) Was den anderen Summanden anbetrifft, der den Wert von AR nach Formel 1) auf p. 6 mit bestimmt, nämlich die Größe $1000\, v \cdot \Delta n$, die molekulare Brechungsdifferenz, so haben namentlich die Untersuchungen von Hallwachs[1]) gezeigt, daß diese molekulare Brechungsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel mit fortschreitender Verdünnung auch bis zu sehr großen Verdünnungen vielfach stark ansteigt, ein Resultat, das durch eine ausführliche Arbeit von Dijken[2]) bestätigt wurde; zu

1) Hallwachs, Göttinger Nachr. 1892; Ann. d. Phys. **47**, 380, 1892; **35**, 11, 13, 1494.

2) D. Dijken, De Molekulairrefractie van verdunde Zontoplossingen,

demselben Ergebnis gelangten auch Dinkhauser[1]) und Zecchini.[2]) Der Ausdehnung dieser Versuche auf nichtwäßrige Lösungen stellten sich nun ähnliche Schwierigkeiten entgegen wie bei den Dichtebestimmungen, und es war zunächst fraglich, ob sie sich überwinden lassen würden, was aber, wie die Versuche zeigen werden, gelungen ist. Da die Genauigkeit der gewöhnlichen Prismenmethoden hier nicht ausreicht, wurde versucht, die Hallwachssche Doppeltrogmethode auch hier anzuwenden, und es hat sich ergeben, daß man mit ihrer Hilfe Brechungsdifferenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel bis ungefähr $3 \cdot 10^{-4}$ mit ähnlicher Schärfe wie bei wäßrigen Lösungen bestimmen kann.

Von vornherein läßt sich erwarten, daß infolge der Einwirkung des Lösungsmittels auch eine Änderung des Refraktionswertes eintreten wird; denn einmal hat das Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluß auf die von einem gelösten Körper ausgeübte Lichtabsorption, wie sich aus der Verschiebung der Absorptionshanden eines und desselben gelösten Körpers bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel zeigt; ein analoger Einfluß ist auch bei der molekularen Brechungsdifferenz zu erwarten. Andrerseits ist auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel eine verschieden starke Kontraktion vorauszusehen, d. h. eine Änderung des Molekularvolumens, so daß infolge der Änderung dieser beiden Faktoren, aus denen sich die Molekularrefraktion ergibt, eine Änderung des Absolutwertes als wahrscheinlich im voraus anzunehmen ist. Darüber finden sich kurze Beobachtungen bei Leblanc und Rohland[2]), die einige Salze außer in wäßriger auch in alkoholischer und azetonischer Lösung untersucht haben, sowie eine ausführliche Arbeit von Rudolphi[3]), die sich mit dem Verhalten von Chloralhydrat in

Groningen, Hoitsema 1897; vgl. auch Ztschr. f. phys. Chem. **24**, 81, 1897. Der Auszug in der Zeitschr f. phys. Chem. gibt die Anschauungen von Herrn Hallwachs teilweise nicht genügend wieder, weshalb die Originalabhandlung zu vergleichen ist, s. Bem. Ann. **68**, 42, 1899.

1) Dinkhauser, Sitzungsberichte d. kais. Ak. d. W. zu Wien, **64**, IIa, Juli 1905

2) Zecchini, Gazz. chim. it. **35**, II, 1905.

3) M Leblanc und P. Rohland, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 261, 1896.

4) Rudolphi, die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, Ravensburg, Otto Maier 1901.

Wasser, Alkohol und Toluol beschäftigt. Sowohl Leblanc und Rohland, als auch Rudolphi haben eine Änderung des Refraktionswertes beim Wechsel des Lösungsmittels wahrnehmen können. So finden z. B. Leblanc und Rohland für CdJ_2 in Alkohol AR = 35 · 05, in Azeton 36 · 32, während sie aus wäßriger Lösung AR = 35 · 05 erhalten. Von besonderem Interesse ist die Arbeit von Rudolphi, die sich über ein sehr großes Konzentrationsintervall erstreckt. Aus den mitgeteilten Werten von R und R' lassen sich unter Annahme eines Molekulargewichtes des Chloralhydrates von 161,35 folgende Werte von AR und AR' für die D-Linie und eine Temperatur von 20.2° berechnen.

	AR			AR'		
p	H_2O	$C_2H_5 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot CH_3$	H_2O	$C_2H_5 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot CH_3$
0.2	51 04	—	54.82	29.80	—	32.30
0.5	50.64	41.68	—	29.64	25.06	—
2	51.32	—	53.10	30.61	—	31.29
5	50.36	53.77[1])	52.99	30.02	31.85[1])	31.29
10	49.60	44.75	53.47	29.52	26.33	31.56
20	49.52	49.32	52.14	29.42	29.06	30.71
$33^1/_3$	49.48	—	—	29.34	—	—
40	—	49.76	49.95	—	29.31	29.36
50	49.61	—	—	29.42	—	—
60	—	49.90	—	—	29.36	—
$66^2/_3$	49.57	—	—	29.24	—	—
80	49.73	49.85	—	29.24	29.27	—

Wenn auch diese Werte infolge der angewandten Beobachtungsmethode mit einem Fehler von ungefähr 1 % behaftet sein dürften, so lassen doch die Reihen, die aus Wasser und Toluol berechnet sind, ein deutliches Anwachsen von AR und AR' mit steigender Verdünnung erkennen, 3,4 % und 9,7 % bei Anwendung der n-Formel, 3,7 % und 10 % bei Anwendung der n^2-Formel; dabei sinkt die Konzentration von 80 bzw. 40 % auf 0.2 %. Die Alkoholwerte dagegen zeigen einen Fall von

1) Hier dürfte wohl ein Irrtum in den Angaben des Herrn Rudolphi vorliegen, da diese Werte ganz aus der Reihe herausfallen.

15 bis 16 %. Die bei starken Verdünnungen aus verschiedenen Lösungsmitteln berechneten Werte weichen, wie man sieht, stark voneinander ab; in der Gegend von 50 % dagegen, d. h. dort, wo Substanz und Lösungsmittel je zur Hälfte vorhanden sind, rücken sie untereinander immer mehr zusammen und nähern sich auffallend dem Werte, den man erhält, wenn man die Molekularrefraktion als Summe der Atomrefraktionen berechnet nämlich den Werten 49.27 und 29.19. Man sieht also, wie groß der Einfluß der Konzentration und des Lösungsmittels ist. Diesen Konzentrationseinfluß und die vom Lösungsmittel herrührenden Einflüsse auf die Molekularrefraktion für mehrere Substanzen und Lösungsmittel genauer zu verfolgen, ist in folgendem der Versuch gemacht worden.

§ 2. Die untersuchten Substanzen und Lösungsmittel.

Der genauen Bestimmung der Molekularrefraktion (und nur eine möglichst genaue kann hier Resultate liefern) stellen sich erheblich größere Schwierigkeiten entgegen, als bei wäßrigen Lösungen. Einmal ist die Zahl der Körper, die außer in Wasser in mehreren organischen Lösungsmitteln zugleich löslich sind, keine allzu große; andrerseits erscheint es notwendig, die Lösungsmittel möglichst wasserfrei anzuwenden und zu erhalten, um irgendwelche von Wasser herrührenden Einflüsse zu vermeiden. Als Lösungsmittel dienten Alkohol und Azeton, in denen nur kristallwasserfreie Substanzen untersucht wurden, womit von vornherein unnötige Komplikationen vermieden sind. Zur Verwendung gelangten KJ, CdJ_2 und $HgCl_2$, und, da es wünschenswert schien, auch eine Säure zu untersuchen, Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. Ursprünglich war beabsichtigt, auch die Molekularrefraktion von $CaBr_2$ zu bestimmen; schließlich wurde aber davon abgesehen, da sich bei Auflösung in Azeton zwei scharf voneinander getrennte Schichten bildeten, eine schwere, ölartige, dunkelgelb gefärbte und eine zweite, die sich über der ersten absetzte und klar hellgelb erschien. Beim Schütteln mischten sich beide zu einer emulsionsartigen Flüssigkeit, aus der sich aber nach 24 Stunden die schwerere wieder abschied. Diese Schichtenbildung erklärt sich vielleicht daraus, daß $CaBr_2$, ein äußerst hygroskopisches Salz, dem Azetonmolekül

Wasser entzieht, wobei sich Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen bilden:

$$2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 - H_2O = C_6H_{10}O : \text{Mesityloxyd};$$
$$3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 - 2H_2O = C_9H_{14}O : \text{Phoron};$$
$$3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 - 3H_2O = C_9H_{12} : \text{Mesitylen}^1)$$

Dabei war der charakteristische Geruch des Azetons fast ganz verschwunden und hatte einem aromatischen, süßlichen Geruche Platz gemacht. Die Bildung der Schichten unterblieb, wenn das $CaBr_2$ geglüht wurde; es löste sich dann unter Gasentwicklung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, in der sich aber nach einigen Tagen die Schichten wieder bildeten. Wegen dieser Komplikation wurde $CaBr_2$ ausgeschieden. Auch für $HgCl_2$ scheint Azeton kein reines Lösungsmittel zu sein; war nämlich die Lösung nur einigermaßen konzentriert, so färbte sie sich auch unter Lichtabschluß schnell rot bis dunkelbraun, so daß hier auf eine Umsetzung geschlossen werden muß; wahrscheinlich bildet sich die Verbindung $HgCl_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$[2]); deswegen wurde $HgCl_2$ nur in alkoholischer Lösung untersucht. Sämtliche Salze wie auch die Bernsteinsäure stammten von Kahlbaum; das Azeton, das als purissimum von Merck bezogen war, enthielt noch Spuren von Wasser, wie sich durch Schütteln mit frisch geglühtem $CuSO_4$ zeigte. Es blieb deshalb etwa 8 Tage über trockenem $CaCl_2$ stehen und wurde dann im Wasserbad in der Weise destilliert, daß es tropfenweise ein ungefähr 40 cm langes, mit $CaCl_2$ gefülltes Rohr passieren mußte. Eine abermalige Destillation, wobei es mit der Luft nur durch mehrere $CaCl_2$-Rohre kommunizieren konnte, befreite es von den geringen Mengen wieder gelösten Chlorkalziums; zur Verwendung gelangte nur der Teil, der unter Berücksichtigung von Barometerstand und Fadenkorrektion zwischen 55.8° und 56.8° übergegangen war. Das auf diese Weise erhaltene Destillat bläute auch nach längerem Stehen und öfterem Schütteln entwässertes $CuSO_4$ nicht mehr. — Der Alkohol, aus der chemischen Fabrik Dresden-Cotta stammend, wurde am Rückflußkühler mit $CaOH$ 3 bis 4 Stunden gekocht und dann abdestilliert. Daß beim

1) Ladenburg, Handwörterbuch, Bd. 5.
2) A. H. W. Aten, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 121, 1906.

nachfolgenden Arbeiten die Lösungen mit der Luft in Berührung kamen, ließ sich bei den angewandten Methoden nicht vermeiden; die minimalen Spuren von Wasser, die dadurch wieder ev. in die Lösungen gelangten, dürften aber einen merkbaren Einfluß auf den Wert der Molekularrefraktion nicht ausüben. Die Dichten der verwendeten Lösungsmittel waren folgende:

Azeton			Alkohol		
t	$s_{t/t}$	$s_{13,20/13,20}$	t	$s_{t/t}$	$s_{14,20/14,20}$
12.90	0.799486	0.799160	13.50	0.795523	0.795166
13.20	0.799220	0.799220	14.20	0.795711	0.795711
14.60	0.797334	0.798849	14.20	0.795027	0.795027
			14.40	0.794989	0.795149

Die verschiedenen Dichten bei gleicher Temperatur erklären sich aus dem verschiedenen Wassergehalt, da nach Benutzung eines Lösungsmittels dasselbe abdestilliert, neu getrocknet und zu weiteren Versuchen verwendet wurde.

Die Dichtebestimmungen.

§ 3. Versuchsanordnung.

Da für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung nur eine möglichst genaue Methode sichere Resultate geben konnte, wurde versucht, die von Kohlrausch und Hallwachs außerordentlich verfeinerte Auftriebsmethode, die bei wäßerigen Lösungen eine Bestimmung der Dichte auf ein oder zwei Einheiten der sechsten Dezimale zuließ, auch hier zur Anwendung zu bringen. Eine der Hauptfehlerquellen, die bei diesen Arbeiten mit leicht verdunstenden Lösungsmitteln eintreten können, ist eine eventuelle Änderung der Konzentration während einer Versuchsreihe, ein Umstand, der dann allerdings die Anwendung der Methode ganz in Frage stellen würde. Es wird sich jedoch zeigen, daß bei Anwendung einiger Sorgfalt auch hier Resultate erzielt werden, die an Genauigkeit die mit der Pyknometermethode erreichten cet. par. übertreffen[1]); auch

1) Vgl. auch G. Tammann, Ztschr. f. phys. Chemie, **16**, 92, 1895.

hier kann wie bei wäßrigen Lösungen die Dichte bis auf eine oder zwei Einheiten der sechsten Dezimale bestimmt werden. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie bei Kohlrausch und Hallwachs.[1]) Die Wägungen geschahen mit einer kurzarmigen Wage und einem Gewichtssatz, der vorher sorgfältig anskalibriert worden war; die Ablesung der Umkehrpunkte erfolgte mittels Fernrohr. Die eine Schale der Wage wurde entfernt und durch ein Dreieck aus Messingdraht ersetzt; ein Platindraht von 0,04 mm Durchmesser trug den Glaskörper, der bei einem Gewicht von 109.5052 g ein Volumen von 103.6785 cm^3 hatte (bei 14.60°). Um die Folgen der Kapillarwirkungen und der unregelmäßigen Benetzung möglichst aus dem Wege zu schaffen, wurde der Draht nach dem Vorgange von Kohlrausch platiniert, so daß der Teil der Oberfläche, der mit der Lösung in Berührung kam, mattschwarz war. Im übrigen verlaufen die Schwingungen namentlich bei Azeton ungemein regelmäßig, wesentlich besser als bei Wasser, wohl infolge der geringeren inneren Reibung und der günstigeren Kapillaritätsverhältnisse.

Die Lösung selbst befand sich in einem ungefähr 4 Liter fassenden Becherglas, durch dessen gutschließenden Deckel (s. unten) Thermometer, Rührer, Klemmvorrichtung und Aufhängedraht führten, wie dies bei Kohlrausch und Hallwachs näher beschrieben ist.

§ 4. **Verdunstungseinflüsse.**

Die Beseitigung von Verdunstungseinflüssen und damit verbundenen eventuellen Konzentrationsänderungen gelang auf folgende Weise: Um zu verhüten, daß sich am Rührer Flüssigkeit emporsaugt, verdunstet und der Rückstand wieder in die Lösung gelangt, wurde das Lösungsgefäß ungefähr 28 cm hoch gewählt, so daß die Stelle des Rührers, die in die Flüssigkeit eintauchte, nicht mit dem Deckel in Berührung kommen konnte. Der Deckel selbst bestand aus zwei Lagen, einer ungefähr 2 cm starken Korkplatte, die so abgedreht war,

1) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **50**, 118, 1893; **53**, 14, 1894.

daß sie streng in die Öffnung des Glases hineinpaßte, und einer zweiten ebensostarken Platte aus Holz mit übergreifendem Rande, die mit Schrauben auf der Korkplatte befestigt war. Der ganze Deckel wurde dann in zwei Hälften zersägt und in der Schnittlinie die Öffnung für das Thermometer angebracht, das mittels eines großen Korkes, in dem es fest saß, gehalten wurde. Dieser Kork wirkte als Keil und preßte den Rand des Deckels fest gegen die Wand des Gefäßes, ein Verfahren, das einen genügend dichten Abschluß erzielte. Um ein Urteil über den Einfluß der Verdunstung zu gewinnen, wurde das ganze Gefäß mit Rührer, Thermometer und Deckel gebrauchsfertig auf eine Wage gesetzt, mit Azeton gefüllt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Dabei verdunsteten 4 g = 5 cm^3 Azeton. Da nun die Dauer eines Versuches nie größer war als eine Stunde, bei glattem Verlauf in der Regel kleiner, so würde der Verdunstungsverlust im Maximum ungefähr 0.21 cm^3 betragen, d. h. bei einer Lösungsmenge von 2 Litern, wie sie stets angewendet wurde, ungefähr 0.01 %. Daß diese Verdunstungsmenge keinen merkbaren Einfluß auf die zu bestimmenden Dichten ausübte, soll in einer Tabelle weiter unten gezeigt werden.

§ 5. Temperatureinflüsse.

Eine zweite Schwierigkeit, deren Beseitigung einige Sorgfalt erfordert, ist die Konstanterhaltung der Temperatur während einer Versuchsreihe. Bei der geringen spezifischen Wärme des Azetons namentlich und dem großen Ausdehnungskoeffizienten ist es unbedingt erforderlich, wenigstens während einer Schwingungsbetrachtung die Temperatur möglichst konstant zu erhalten. Die Beleuchtung des Beobachtungsraumes (die Beobachtungen fanden in einem nach Westen gelegenen Keller statt) geschah deshalb durch ein seitlich angebrachtes Fenster, das auf einen Gang führte; ein geeignet angebrachter mit einem Reflexschirm versehener Auerbrenner warf sein Licht auf die Versuchsanordnung. Zur Beleuchtung des Wagezeigers und des Thermometers dienten kleine, je nach Bedarf ein- und ausgeschaltete Glühlampen. Zur Messung der Tempe-

ratur wurde ein in 1/100° geteiltes Thermometer (verfertigt von Wiegand-Dresden) mit Beckmannscher Einrichtung verwendet, zu dessen Angaben nach öfterer Vergleichung mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer hinzuzufügen waren im Mittel 9. 350°. Die Ablesungen geschahen mit einem ziemlich stark vergrößernden Fernrohr, so daß mit Bequemlichkeit 1/1000° noch zu schätzen war. Vor und nach jeder Ablesung wurde gerührt und das Thermometer mit einem Stäbchen geklopft, da sonst Unsicherheiten in der Einstellung von mehreren Tausendstel Grad entstehen können. Welch große Fehler auch nur geringe Temperaturschwankungen während einer Beobachtung hervorbringen können, ist daraus ersichtlich, daß eine Änderung der Temperatur um 1/1000 eine Änderung des Auftriebes bei Wasser (ca. 100 g) um ein Zehnmilliontel, bei Alkohol und Azeton dagegen (Auftrieb ca. 80 g.) um das acht- bis zehnfache bewirkt, d. h. eine Änderung der Temperatur um 1/1000° ändert bei Wasser die Dichte um eine, bei Alkohol und Azeton um ungefähr acht bis zehn Einheiten der siebenten Dezimale. Als einfachstes und sicherstes Mittel zur Konstanterhaltung der Temperatur erwies sich schließlich nach mannigfachen Versuchen ein großes Wasserbad, dessen Temperaturschwankungen bei der ziemlich konstanten Temperatur des Kellers gering waren. Nach Einfüllung der Lösung in das Wägegefäß wurde dieses in das Wasserbad (ungefähr 7 Liter Inhalt) gebracht und die Temperatur der Lösung und des Bades so reguliert, daß beide um weniger als 1/10° verschieden waren. Es konnte das leicht durch ein unten zugeschmolzenes Glasrohr erreicht werden, das mittels eines Korkes in eine passende Öffnung des Deckels gesetzt und je nach Bedarf mit heißem Wasser oder Eis gefüllt wurde. So gelang es meist in kurzer Zeit, die Temperaturdifferenz zwischen Wasserbad und Lösung auf ein Minimum herabzusetzen, so daß der Wärmeaustausch zwischen außen und innen sich so langsam vollzog, daß ein Steigen oder Fallen der Temperatur der Lösung während einer Wägung nicht vorkam. Die Wägungen selbst geschahen mit der schwingenden Wage und zwar in der Weise, daß nach Beobachtung von fünf Umkehrpunkten die Einstellungen mit

Hilfe der oft bestimmten und kontrollierten Empfindlichkeit (bei 25 g Belastung 1.10 p/mg) auf den Nullpunkt reduziert wurden. Mit zwei verschiedenen Milligrammgewichten oder Reiterstellungen zu wägen, war nicht möglich, da sich die Temperatur so lange nicht konstant erhalten ließ. So unangenehm und störend einerseits diese Verhältnisse waren, so hatten sie anderseits wiederum den Vorteil, daß sich eine zu große Temperaturschwankung während einer Schwingungsbeobachtung, z. B. 0.002 bis 0.003° sofort an der Unregelmäßigkeit der Schwingungen bemerkbar machte; diese nahmen dann nämlich nicht gleichmäßig nach beiden Seiten ab, sondern die Zunge der Wage schlug auf dieser oder jener Seite über die Anfangsschwingungsweite hinaus, so daß man gewissermaßen die Wage als Thermometer benutzen konnte.

Die Empfindlichkeit war durch zahlreiche und oft wiederholte Versuche zu 1.10 p/mg bestimmt worden bei einer Belastung von 25 g; am Schlusse einer jeden Beobachtungsreihe angestellte Kontrollversuche ergaben keine wesentlichen Abweichungen. Was die Genauigkeit der Ablesung betrifft, so konnte noch 1/20 Skalenteil mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden, d. h der Ablesung nach war die Einstellung auf etwa 1/20 mg sicher; ebenso ließen sich bei den Ablesungen am Thermometer noch bequem halbe Tausendstel schätzen.

Bis zu welcher Genauigkeit die Versuche geführt haben, mögen folgende Tabellen zeigen.

Zu Tabelle 1. Hierin bedeuten:

v: Verdünnung (Anzahl der Liter pro Grammäquivalent);
t: Temperatur der Lösung nach den Angaben des Beckmannthermometers;
u: Umkehrpunkte;
e: Aus den Umkehrpunkten berechnete Ruhelage; e_0: Nullpunkt;
p': Gewicht auf der Wagschale;
p: Berechnetes Gewicht (ohne Gewichtssatzkorrektion).

Anmerkung: Hier sowie in allen folgenden Tabellen bezeichnet ein Strich über einer Zahl, daß noch fünf Einheiten der nächsten Dezimale geschätzt sind.

$u = 16\,\overline{8} = 16\,85$

$t = 3\,934 = 3.9345$

Tabelle 1. $^1/_2$ Cd J_2 in Azeton.

$v = \infty$	Nullp.	16.8	16.8	16.7	17.5	17.5	17.4	e_0
		14 2	14.3		13.3	13.4	15.48
	t	u			e	p'	p
	3.310	11.5	12.3	12.9	15.31	26.571	26.57117
		18.6	18.0				
	308	11.9	12.8	13.6	15.58		091
		18.7	18.0				
	305	13.0	13.7	14.5	16.01		052
		18.6	18.0				
	Nullp.	19.4	19.2	19.1	17.0	16.9	16.8	e_0
		11 6	11.7		13.9	14.0	15.46
	t	u			e	p'	p
	5.450	12.8	13.6	14.3	16.30	26.813	26 81224
		19.3	18.7				
	440	13.2	14.0	15.0	17.94		075
		22.3	21.4				

$v = 24.275$	Nullp.	13.3	13.4	13.5	13.6	13.7	13.8	e_0
		18.2	18.0		17.8	17.7	15.77
	t	u			e	p'	p
	3.765	13.7	14.1	14.3	15.38	25.937	25.93735
		16.7	16.5				
	766	14.6	15.0	15.3	16.38	938	45
		18.0	17.4				
	770	12.6	13.3	14.0	16.05		73
		19.1	18.5				
	770	11 8	12.6	13.4	16.05		73
		19 8	19.2				

Zu Tabelle 2.

t: Temperatur;
p_t: Gewicht des Glaskörpers in der Lösung bei t^0;
p_{norm}: Gewicht des Glaskörpers bei der Normaltemperatur;
$\Delta p/\Delta t$: Änderung des Gewichtes bei einer Änderung der Temperatur um 0.001^0, ausgedrückt in Einheiten der fünften Dezimale (s. auch Tabelle 3.).

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß während einer Versuchsreihe keine merkbaren Konzentrationsänderungen vorgekommen sein können.

Tabelle 2. $^1/_2 CdJ_2$ in Azeton, $t = 13.20 = 3{,}850$ Beckm.

t	p_t	$\Delta p/\Delta t$	p_{norm}	Fehler
			v = ∞	
3.310	26.57120		26.63201	+ 0.00004
08	094		197	± 0
05	055	11.261	192	— 5
5.450	26.81233		215	+ 18
440	084		179	— 18
			26 63197	± 0.00006
			v = 96.951	
3.934	26.46784		26.45831	+ 0.00002
930	33	11.270	21	— 8
927	09		35	+ 6
			26.45829	± 0.00004
			v = 48.155	
4.018	26.30441		26.28544	+ 0.00021
26	527		546	+ 17
32	565	11.292	510	— 13
32	560		505	— 18
32	569		514	— 9
			26.28523	± 0.00008

Noch Tabelle 2.

t	p_t	$\Delta p/\Delta t$	p_{norm}	Fehler
		v = 24.275		
3.765	25.93738		25.94700	+ 0.00009
66	48		699	+ 8
70	76	11.323	682	— 9
70	76		682	— 9
			25.94691	± 0.00005
		v = 11.990		
3.741	25.23667		25.24908	± 0.00000
33	568		000	— 8
28	524	11.384	913	+ 5
33	575		007	— 1
40	660		012	+ 4
			25.24908	± 0.00002
		v = 6.031		
3.856	23.89028		23.88959	+ 0.00002
52	971		948	— 9
48	936		959	+ 2
45	890	11.507	959	+ 2
5.257	24.05149		959	+ 2
266	249		958	— 2
			23.88957	± 0.00002

Die Einzelwerte p_t in obiger Tabelle wurden in der Regel fünfmal bestimmt, auf die Normaltemperatur reduziert und zum Mittel vereinigt. Die dazu nötigen Ausdehnungskoeffizienten resp. die Änderung von p pro 0.001° Temperaturänderung ($\Delta p/\Delta t$ s. Tabelle 3) ergaben sich für das Lösungsmittel und

die Originallösung (s. u.) stets aus einem besonderen Versuche, indem nach Bestimmung des Gewichtes des Glaskörpers bei $t_1^0(p_1)$ Lösung und Wasserbad auf die oben beschriebene Weise mit Eis gekühlt und dann das Gewicht p_2 des Glaskörpers bei t_2^0 bestimmt wurde, woraus sich dann $\Delta p/\Delta t$ ergibt. Für die zwischen Originallösung und $v = \infty$ liegenden Verdünnungen kann man ein lineares Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten annehmen; durch eine besonders zu diesem Zwecke angestellte Versuchsreihe konnte diese Annahme genügend gestützt werden; geringe Abweichungen kommen für die Temperaturkorrektionen, die sich nur in kleinen Intervallen bewegen, nicht in Betracht. Tabelle 3 gibt unter v die angenäherten Verdünnungen der Ausgangslösungen, unter p_1 und p_2 die zu t_1 und t_2 gehörenden Gewichte des Glaskörpers und unter $\Delta p/\Delta t$ die Änderung des Auftriebes in Einheiten der fünften Dezimale für eine Temperaturänderung von 0.001°. Mit diesem Faktor, resp. mit dem durch Interpolation gefundenen wurde die Reduktion auf die Normaltemperatur vorgenommen.

Tabelle 3.

Substanz	Lösungsm.	v	t_1	t_2	p_1	p_2	$\Delta p/\Delta t$
	Wasser	—	4.956	2.920	5.82381	5.80300	1.020
	Alkohol	∞	5.360	3.046	27.10731	26.90669	8.670
	„	12	4.920	3.038	25.90672	25.74232	8.709
J_2	„	∞	5.260	3.110	27.09288	26.90729	8.632
J_2	„	6	4.114	2.571	24.25557	24.11717	8.967
Cl_2	„	∞	4.840	2.920	27.07284	26.90622	8.678
Cl_2	„	6	4.820	2.820	25.02214	24.84534	8.840
$H_4(COOH)_2$	„	∞	4.752	2.900	26.99549	26.83580	8.623
$H_4(COOH)_2$	„	3	4.824	2.781	26.05383	25.87634	8.688
	Azeton	∞	5.290	3.008	26.84354	26.58130	11.492
	„	24	5.525	3.140	26.18735	25.91545	11.360
J_2	„	∞	5.450	3.310	26.81216	26 57117	11.261
J_2	„	6	5.257	3.856	26.05144	23.89023	11.507
$H_4(COOH)_2$	„	∞	4.371	2.847	26.69436	26.52251	11.276
$H_4(COOH)_2$	„	3	4.802	3.286	25.75031	25.58102	11.167

§ 6. Herstellung der Lösungen.

Die Herstellung der Lösungen geschah in der Weise, daß ein bestimmtes Volumen einer Ausgangslösung, deren Konzentration entweder durch Abwägen von wasserfreier Substanz oder durch Titrieren, bei KJ gewichtsanalytisch bestimmt worden war, zu 2000 cm³ aufgefüllt wurde. Es gelangten sechs solcher Meßgefäße von passend gewähltem, durch mehrfaches Auswägen ermittelten Volumen zur Verwendung. Da es sich kaum ermöglichen ließ, die Originallösung immer genau bis zum Eichstrich einzugießen, wurde der Querschnitt $\mathfrak{f}$ der Kolbenhälse in der Gegend des Eichstriches festgestellt, die Höhe h des Meniskus über bzw. unter dem Eichstrich gemessen (Genauigkeit $\pm$ 0.1 mm), die Temperatur t am Beckmannthermometer abgelesen (Genauigkeit $\pm$ 0.01°) und das Volumen der Lösung nach der Formel berechnet:

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0 [1 - (3\,\beta - \alpha)\,(t - t_0)] \pm \mathfrak{f} \cdot h.$$

Hierin bedeuten:

$\mathfrak{v}$: Volumen der Lösung (Originallösung);
$\mathfrak{v}_0$: Volumen des Meßkolbens bei der Normaltemperatur;
$3\,\beta = 26 \cdot 10^{-5}$: Ausdehnungskoeffizient des Glases;
α: Ausdehnungskoeffizient der Lösung, wofür in der Regel mit genügender Genauigkeit der Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels gesetzt werden konnte;
t, t_0: Versuchs- und Normaltemperatur.

Nach Ablesung von t und h wurde die so abgemessene Menge Originallösung in einen ungefähr 2000 cm³ (1999·83 cm³ bei 13.50°) fassenden Kolben gebracht, der Meßkolben mehrmals mit dem reinen Lösungsmittel nachgespült und die Lösung bis zum Eichstrich aufgefüllt. Bezeichnen dann T und H die dem t und h oben entsprechenden Größen, so ergibt sich das Volumen der fertig gemischten Lösung ebenso wie vorhin:

$$\mathfrak{V} = \mathfrak{V}_0 [1 - (3\,\beta - \alpha)\,(T - T_0)] \pm F \cdot H$$

(F = Kolbenquerschnitt in der Gegend des Eichstriches) und ihre Konzentration, ausgedrückt in Grammäquivalenten pro Liter) zu

$$m = m_0 \cdot \frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{V}},$$ resp. die Verdünnung

$$v = v_0 \cdot \frac{\mathfrak{V}}{\mathfrak{v}}$$

(m_0 und v_0 Konzentration und Verdünnung der Originallösung). Die Aufbewahrung der Originallösung geschah in einem mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Kolben, über dessen Hals ein durchbohrter Kautschukpfropfen gesteckt war; ein darauf gepreßtes Becherglas schloß den Inhalt vollständig von der Luft ab. Noch vor der Dichtebestimmung wurden ungefähr 200 cm³ jeder Lösung abgegossen und ebenfalls luftdicht verschlossen bis zur optischen Bestimmung (§ 7 ff.) aufbewahrt.

Die Volumina der benutzten Meßgefäße waren folgende: ($t = 13.50^0$)

v:	1999.86	1001.93	500.88	250.26	125.08 cm³
f:	4.71	1.91	2.16	1.63	0.50 cm².

Folgende kleine Tabelle gibt ausführlich die Herstellungsweise der Lösungen von $C_2H_4(COOH)_2$ in Azeton an ($t = 13.50^0$, $v_0 = 3.004$)

	H	T	$\mathfrak{B}$	h	t	$\mathfrak{v}$	$\mathfrak{B}/\mathfrak{v}$	$v_0 \cdot \mathfrak{B}/\mathfrak{v} = v$
I	0.27	2.84	2002.31	0.30	4.99	1001.20	1.99991	6.0077
II	0.22	3.57	2000.82	0.00	3.79	500.70	3.99605	12.004
III	2.38	3.57	2010.99	0.02	4.95	249.88	8.04783	24.176
IV	0.44	4.51	1999.29	—	—	124.81	16.0187	48.120

Bei der Lösung $v = 48.120$ konnte die Temperatur wegen des zu engen Halses des Meßkolbens (125.08 cm³) nicht mit dem Beckmannthermometer gemessen werden; es wurde deshalb die Lösung gewogen und mittels der bekannten Dichte das Volumen berechnet.

Optische Beobachtungen.

§ 7. Versuchsanordnung.

Die optischen Beobachtungen wurden mit dem Hallwachsschen Doppeltrogrefraktometer[1]) vorgenommen. Ursprünglich war beabsichtigt, außer alkoholischen und azetonischen Lösungen auch wäßrige zu untersuchen, so daß es sich zunächst darum

1) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 68, 2, 1899.

handelte, einen Kitt zu finden, der außer Wasser auch anderen Lösungsmitteln stand hält. Nach mannigfachen Versuchen kam schließlich ein Kitt zur Verwendung, der aus einer Mischung von Zinkoxyd mit einer wäßrigen Lösung von Zinnchlorid besteht. Er widersteht Wasser, Azeton, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther, ist sehr plastisch und nach dem Trocknen, das ziemlich rasch erfolgt, steinhart. Leider zeigte sich nach den ersten Beobachtungen, daß er auf der glatten Oberfläche des Glases nicht genügend dicht haftete, so daß eine, wenn auch nur geringe, Kommunikation zwischen den beiden Troghälften stattfand; schließlich wurde darauf verzichtet, mit demselben Trog auch mit wäßrigen Lösungen zu arbeiten und der Trog mit Hausenblase gekittet, die sich auch nach wochenlangem Liegen in Azeton und Alkohol vollständig unverändert zeigte. Sie wurde mit einer Feile zerkleinert und ohne jeden Zusatz nur mit Wasser gekocht; eine Spur Essigsäure schützte die fertige Lösung vor dem Erstarren, so daß sie kalt zur Anwendung kommen konnte, was für die praktische Ausführung des Kittens recht angenehm ist. Was den Trog selbst anbetrifft, so stand mir derselbe zur Verfügung, den seinerzeit Herr Hallwachs[1]) benutzt hatte; namentlich die Scheidewand war von ausgezeichnetem Planparallelismus, so daß als einzige Korrektion nur die in Betracht kam, die von dem Nichtparallelismus der beiden Stirnplatten herrührte; dieser Winkel betrug 41″, was einer an α anzubringenden Korrektion von 15″ resp. 16″ (je nach der Größe von α) entspricht. Die Versuchsanordnung war stets derart, daß diese Korrektion einen negativen Wert hatte; die Abweichung des Winkels zwischen Stirnplatte und Scheidewand von einem Rechten konnte vernachlässigt werden, da sie nur 3′ 39″ betrug; sie hat auf den Wert von Δn keinen Einfluß, da selbst für eine Abeichung von 10′ $n - n_0$ sich erst um den 8millionsten Teil seines Wertes ändert.[2]) Die Versuchsanordnung selbst war folgende: Das Licht zur Beleuchtung lieferte eine Bunsenflamme, die mit NaBr gespeist wurde, das sehr schnell ver-

1) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **68**, 2, 1899.
2) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **68**, 6, 1899.

dampft und ein intensives Licht liefert, ein Vorteil, der namentlich bei Untersuchung der verdünnten Lösungen nicht zu unterschätzen ist; die störenden Bromdämpfe konnten durch einen kleinen Schornstein ins Freie entweichen. Das durch eine Beleuchtungslinse annähernd parallel gemachte Licht der Na-Flamme fiel auf den Trog, der fest mit dem Tischchen des Spektrometers verbunden war; geeignet angebrachte Blenden sorgten für Ausschluß alles störenden Nebenlichtes. Ein zwischen Trog und Beleuchtungsflamme eingeschalteter Schirm, der nur in den Momenten der Einstellung selbst entfernt wurde, schützte die Lösung vor den Wärmestrahlen der Flamme, so daß die Temperatursteigerung in beiden Troghälften sich auf ein Minimum beschränkte. Als Beobachtungsinstrument diente ein Spektrometer von Hildebrand in Freiberg, dessen Nonius 20″ direkt abzulesen und bei einiger Übung 5″ noch gut zu schätzen gestattete; die Ablesungen geschahen wieder mit Hilfe zweier kleiner Glühlampen. Bei den verdünntesten Lösungen war das Objektiv des Fernrohrs ziemlich stark abgeblendet, wodurch die Lichtgrenze zwar lichtschwächer, aber schärfer wird; durch fleißiges Rühren läßt sich übrigens diese Grenze, deren Unschärfe nur von Temperaturverschiedenheiten in den beiden Troghälften herrührt, wesentlich verbessern.

§ 8. **Verdunstungseinflüsse.**

Um die bei den angewandten kleinen Mengen sehr störenden Verdunstungsverluste zu beseitigen resp. wenigstens zu vermindern, wurden zunächst beide Troghälften mit Spiegelglasscheiben bedeckt. Infolge der Kapillaritätswirkungen und des notwendigen Rührens saugte sich jedoch zwischen Deckel und Trogwand Flüssigkeit hinauf, Lösung vermischte sich mit Lösungsmittel, und es war nicht möglich, die Konzentration zu erhalten. Als einziges Aushilfsmittel blieb schließlich nur noch übrig, auch die Deckplatten fest aufzukitten, und die ganze Einrichtung erhielt folgende Gestalt:

Vier an Messingsäulchen befestigte Federn hielten den Trog auf einer hölzernen Unterlagsplatte fest, die auf das Tischchen

des Spektrometers aufgekittet war; die Scheidewand wurde durch Aufkitten eines Spiegelglasstreifens von ungefähr 1 cm Breite erhöht, um einer Vermischung von Lösung und Lösungsmittel vorzubeugen. Dicht an diese nach oben verlängerte Scheidewand schlossen sich nun beiderseits die Deckplatten an, deren jede zur Einführung von Thermometer und Rührer mit zwei Öffnungen versehen war. Die Thermometer wurden durch Korke in Glasröhren festgehalten, die auf die entsprechenden Öffnungen aufgekittet waren. Die Einführung der Rührer, die aus kleinen, entsprechend gebogenen Glasstäbchen bestanden, geschah durch weitere zwei Rohre von ungefähr 5 cm Höhe, die ebenfalls mit Hausenblase aufgekittet und an ihrem oberen Ende so ausgezogen waren, daß die Rührer mit sanfter Reibung hindurchgingen; sie hatten genügende Höhe, so daß ein Emporsaugen von Lösung und Auskristallisieren nicht stattfinden konnte. Als Thermometer dienten zwei von der Reichsanstalt geprüfte Instrumente, die in $^1/_{10}{}^0$ geteilt waren und $^1/_{100}{}^0$ mit der Lupe noch bequem zu schätzen erlaubten, zum Reinigen des Troges nach einer Versuchsreihe kleine, an geeignet gebogenen Glasstäbchen befestigte Pinsel. Nach jeder Beobachtungsreihe wurde der Trog mehrmals mit reinem Lösungsmittel gespült und an der Wasserluftpumpe getrocknet.

§ 9. Temperatureinflüsse.

Die bei weitem größeren Schwierigkeiten bereiteten die Temperatureinflüsse. Dabei verursacht weniger die allmählige Zunahme der Temperatur des Beobachtungsraumes während einer Versuchsreihe Unannehmlichkeiten, sondern die Hauptstörungen rühren von der Temperaturverschiedenheit in den beiden Troghälften her. Im Anfang der Beobachtungen traten derartig große Abweichungen vom Mittel ein, daß sie aus den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern (Unsicherheit der Einstellung auf die Grenze, Ablesefehler) nicht erklärt werden konnten; schließlich ergaben sich die erwähnten Temperaturverschiedenheiten in den beiden Troghälften als Ursache. Bezeichnet α den Ablenkungswinkel und β den Temperaturkoeffizienten des Brechungsexponenten n_0 des Lösungsmittels, so ändert sich α

bei einer Temperaturdifferenz von $t - t_0^0$ in den beiden Troghälften um

$$\Delta\alpha = -\frac{2 n_0 \beta}{\sin 2\alpha}(t - t_0)^1).$$

Nun sind die entsprechenden Werte für die D-Linie für

	Azeton	Alkohol	Wasser
n_0:	1.3646	1.3656	1.3333
β:	-53.10^{-5}	-40.10^{-5}	-6.10^{-5}

Für jedes $^1/_{100}{}^0$, um welches die Temperatur der Flüssigkeit mit n_0 tiefer liegt als die mit dem Brechungsexponenten n, ist α um einen Betrag $\Delta\alpha_{0.01}$ zu vermehren resp. bei höherer Temperatur zu vermindern, der sich aus folgender Übersicht für verschiedene Werte von α ergibt:

$\Delta\alpha_{0.01}$	$\alpha = 1.5^0$	3^0	6^0	12^0
H_2O	6.″3	3.″1	1.″6	0.″8
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	57.″0	28.″9	14.″4	8.″3
$C_2H_5 \cdot OH$	35.″9	17.″7	9.″1	

Man sieht, welch große Einstellungsdifferenz eine Temperaturverschiedenheit von nur $^1/_{100}{}^0$ zur Folge haben wird. Um diese nach Möglichkeit zu vermindern, blieb jede Lösung nebst Lösungsmittel und Trog eine Nacht im Beobachtungsraum stehen, der in der Regel seine Temperatur um nicht mehr als 0.1^0 bis 0.3^0 änderte. Ferner brannte die Flamme, die zur Beleuchtung diente, nur in den Momenten der Einstellung in voller Höhe, und so gelang es in den meisten Fällen, die Temperatur in den beiden Troghälften auf annähernd derselben Höhe zu erhalten. Durch geeignetes Öffnen und Schließen zweier Türen ließ es sich auch erreichen, daß sich die Temperatur des Beobachtungsraumes während einer Versuchsreihe nicht allzusehr änderte. Trotzdem war es nicht zu vermeiden, daß die Temperatur in beiden Troghälften infolge der Wärmestrahlung der Beleuchtungsflamme sich etwas erhöhte; diese Erhöhung betrug aber nie mehr als 0.3^0. Die infolgedessen anzubringende Korrektion wurde bei einigen Lösungen durch besondere Versuche ermittelt, in anderen Fällen interpoliert;

1) W. Hallwachs, l. c. p. 18.

sie beeinflußt das Resultat kaum, während die erst erwähnte von wesentlicher Bedeutung ist.

Die Beobachtungen selbst geschahen in folgender Weise: Nachdem gerührt und in beiden Troghälften die Temperatur abgelesen war (t' und t_0'), wurde auf die Grenze eingestellt, darauf der Trog um 180° gedreht, die Blenden vertauscht, die Temperatur abgelesen (t'' und t_0'') und die zweite Einstellung vorgenommen. Aus beiden Einstellungen ergibt sich dann der doppelte Ablenkungswinkel 2α; als dazu gehörige Temperatur t nahm man das Mittel aus den beiden Temperaturablesungen t' und t'' bzw. t_0' und t_0''. Mit Hilfe des oben erwähnten Faktors $\Delta\alpha_{0.01}$ wurde dann die Korrektion für gleiche Temperatur in beiden Troghälften angebracht und zuletzt die Reduktion auf die Normaltemperatur vorgenommen, was, wie bereits angegeben, nicht viel an den Werten von α ändert. Zur Beurteilung der Genauigkeit möge folgende Tabelle dienen, in der v wieder die Verdünnung, α den Ablenkungswinkel bedeutet.

KJ in Alkohol, $t = 14.40$.

v	α	Fehler	v	α	
12.495	4° 14′ 41″	+ 12″	24.963	3° 0′ 52″	— 2
	21″	— 8		1′ 12″	+ 18
	34″	+ 5		0′ 38″	— 16
	20″	— 9			
	4° 14′ 29″	± 4″		3° 0′ 54″	± 10″

v	α	Fehler
49.898	2° 7′ 58″	— 69″
	9′ 39″	+ 32
	9′ 44″	+ 37
	2° 9′ 7″	± 29″

Resultate.

§ 10. Berechnung von AR und AR'.

Wie schon erwähnt, findet man die Molekularrefraktion nach den beiden Formeln:

$$AR = 1000v(n - n_0) + n_0 - 1)\varphi$$

$$R'/R = C_1 - \frac{1000v(n-n_0)}{AR}\,[C_2 + C_3\,\Delta n + C_4\,\Delta n^2].$$

Hierin bedeutet:

n und n_0: Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels;
$\Delta n = n - n_0$;
v: Verdünnung;
φ: Molekularvolumen der Substanz in Lösung (s. u.);
$C_1 \ldots C_4$: Konstanten, deren Wert abhängig ist vom Brechungsexponenten des Lösungsmittels.

Dabei ergibt sich $n - n_0 = \Delta n$ aus der Gleichung:

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha_{\text{corr}}}{n + n_0}\,^{1)},$$

worin

$$\alpha_{\text{corr}} = \alpha \pm \frac{\gamma}{2}\left(\frac{n_0}{\cos\alpha} - 1\right).$$

α ist der beobachtete Winkel, γ der Trogwinkel; das obere Vorzeichen gilt, wenn die Flüssigkeit mit dem Brechungsexponenten n nach der Spitze, das untere, wenn sie nach der Öffnung des Winkels γ liegt. Für den verwendeten Trog war $\gamma = 41''$, und man erhält für die Korrektion sowohl für Alkohol als auch für Azeton $15''$ resp. $16''$ für die größeren Konzentrationen; die Korrektion war bei der angewandten Versuchsanordnung stets negativ zu rechnen. Die oben erwähnten Konstanten nehmen für die verschiedenen Lösungsmittel folgende Werte an:

1) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **68**, 9, 1899.

Tabelle 4.

Lösungen		n_0	C_1	C_2	C_3	C_4
Wasser	—	1,33333	0,617645	0,057095	0,1855	0,0174
Alkohol, verwendet für	$HgCl_2$	1,36378	0,612240	0,063181	0,1867	0,010
	KJ	394	238	212		
	$C_2H_4(COOH)_2$	402	236	227		
	CdJ_2	442	229	304		
Azeton verwendet für	KJ	548	211	513	0,1868	0,010
	$C_2H_4(COOH)_2$	564	209	534		
	CdJ_2	619	199	644		

Das in der Formel für R'/R auftretende quadratische Glied kommt für die hier untersuchten Lösungen nur sehr selten und dann mit äußerst kleinen Beträgen in Frage (s. auch die Anmerkung).

Das Molekularvolumen erhält man für wäßrige Lösungen mit Hilfe der Gleichung:

$$\varphi = \frac{A}{d_0} - 1000\, v\, \frac{d - d_0}{d_0}^{2)},$$

worin bedeuten:

1) Anmerkung: Bei der Berechnung der Konstanten C_4 für H_2O (W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **53**, 4, 1894) ist ein Vorzeichenfehler untergelaufen; diese Konstante hat infolgedessen nicht den dort angegebenen Wert $-0{,}131$, sondern $+0{,}0174$, was aber auf die dort berechneten Werte von AR' keinen Einfluß mehr ausübt, so daß sich an den Schlüssen von Herrn Hallwachs nichts ändert.

2) W. Hallwachs, Ann. **53**, 3, 1894.

A: Äquivalentgewicht;
d, d_0: Dichte der Lösung und des Wassers;
v: Verdünnung.

Für die hier verwendeten Lösungsmittel möge diese Gleichung in der Form geschrieben werden:

$$\varphi = \frac{A}{\sigma Q} - 1000 v \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right),$$

worin, wie auch in den folgenden Tabellen bedeuten:

A: Äquivalentgewicht;
σ: Dichte des Lösungsmittels, } bezogen auf
s: Dichte der Lösung, } Wasser von 4°;
Q: Dichte des Wassers.

Die in den folgenden Tabellen weiter vorkommenden Bezeichnungen haben folgende Bedeutung:

p: Gewicht des Glaskörpers in der Lösung;
$\mathfrak{V}$: Volumen der gemischten Lösung;
$\mathfrak{v}$: Volumen der zugesetzten Originallösung;
v_0: Ausgangsverdünnung;
t: Temperatur;
α: Ablenkungswinkel;
n, n_0: Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels.

Die folgenden Tabellen 5 bis 13 geben die Unterlagen zur Berechnung des Molekularvolumens und der Molekularrefraktion, sowie deren Werte selbst. Die Korrektion auf den luftleeren Raum ist hierbei nicht angebracht.

Tabelle 5.

$^1/_2$ $C_2H_4(COOH)_2$ in Azeton.

v	∞	48.120	24.176	12.004	6.0077	3.0040	H_2O
p	26.60191	26.53646	26.47549	26.34933	26.09854	25.61056	5.80947
s	0.799846	0.800117	0.800705	0.801922	0.804341	0.809046	1.000000
s/σ	1.000000	1.000785	1.001525	1.003047	1.006072	1.011958	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.000785	0.001525	0.003047	0.006072	0.011958	
$\mathfrak{V}$		1999.29	2010.99	2000.82	2002.31	2004.57	
$\mathfrak{v}$		124.81	249.88	500.70	1001.20	2004.57	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		16.0187	8.04783	3.99605	1.99991	1.00000	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right)$		12.575	12.273	12.176	12.143	11.958	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) v_0$		37.809	36.865	36.577	36.481	35.942	
φ		36.234	37.175	37.466	37.562	38.101	

$v_0 = 3.0040$

$A = 59.024$

$Q = 0.99939$

$A/\sigma Q = 74.043$

$t = 12.900$

Tabelle 6.

$^1/_2\ C_2H_4(COOH)_2$ in Alkohol.

v	∞	47.571	23.919	11.958	5.9194	2.9961	H_2O
p	27.00395	26.94255	26.88220	26.76167	26.56343	26.05607	5.82274
s	0.795711	0.796303	0.796855	0.798048	0.799960	0.804853	1.000000
s/σ	1.000000	1.000744	1.001475	1.002937	1.005340	1.011489	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.000744	0.001475	0.002937	0.005340	0.011489	
$\mathfrak{V}$		2001.04	1999.70	2001.35	2003.87	2001.01	
$\mathfrak{v}$		126.03	250.49	501.44	1002.64	2001.01	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		15.8775	7.98315	3.99120	1.99859	1.00000	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right)$		11.813	11.778	11.722	11.672	11.489	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) v_0$		35.383	35.290	35.115	34.965	34.425	
φ		38.847	38.940	39.115	39.265	39.805	

$v_0 = 2.9961$

$A = 59.024$

$Q = 0.99928$

$A/\sigma Q = 74.230$

$t = 14.200$

Tabelle 6a.

$^1/_2\,C_2H_4(COOH)_2$ in Wasser.

v	∞	11.889	3.0001
p	5.81240	5.64923	5.17007
s	1.000000	1.001574	1.006193
$s-1$	0.000000	0.001574	0.006193
$1000\,v\,(s-1)$		18.709	18.580
φ		40.348	40.477

$v_0 = 3.0001$

$A = 59\,024$

$Q = 0.99946$

$A/Q = 59.057$

$t = 12.700$

Tabelle 7.

$^1/_2\,CdJ_2$ in Azeton.

r	∞	96.9507	48.1546	24.2752	11.9896	6.0313	H_2O
p	26.63197	26.45829	26.28523	25.94691	25.24908	23.88957	5.81253
s	0.799220	0.800895	0.802564	0 805827	0.812556	0.825667	1.000000
s/σ	1.000000	1.002096	1.004184	1.008267	1.016686	1.033091	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.002096	0.004184	0.008267	0.016686	0.033091	
$\mathfrak{V}$		2001.39	2000.68	2014.83	1989.60	2000.00	
$\mathfrak{v}$		124.50	250.58	500.59	1000.86	2000.00	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		16.0746	7.98412	4.02487	1.98789	1.00000	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right)$		33.689	33.406	33.273	33.170	33.091	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) v_0$		203.188	201.482	200.679	200 058	199.582	
φ		27.394	29.100	29.803	30.524	31.000	

$v_0 = 6.0313$

$A = 184.17$

$Q = 0.99937$

$A/\sigma Q = 230.582$

$t = 13.20$

Tabelle 8.

$\frac{1}{2}\,CdJ_2$ in Alkohol.

v	∞	96.208	48.184	24.028	11.998	6.022	H_2O
p	26.99697	26.82357	26.65246	26.30959	25.62209	24.25879	5.81558
s	0.795723	0.797396	0.799046	0.802353	0.808983	0.822131	1.000000
s/σ	1.000000	1.002102	1.004175	1.008332	1.016664	1.033187	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.002102	0.004175	0.008332	0.016664	0.033187	
$\mathfrak{V}$		1997.25	2000.23	1999.21	1998.72	2002.64	
$\mathfrak{v}$		124.95	249.99	501.05	1003.19	2002.64	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		15.9844	8.00124	3.99004	1.99236	1.00000	
$1000\,\mathfrak{V}/\mathfrak{v}\cdot\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right)$		33.599	33.405	33.245	33.201	33.187	
$1000\,\mathfrak{V}/\mathfrak{v}\cdot\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right)v_0$		202.335	201.167	200.202	199.935	199.853	
φ		29.268	30.436	31.401	31.668	31.750	

$v_0 = 6.022$

$A = 184.17$

$Q = 0.99934$

$A/\sigma Q = 231.603$

$t = 13.500$

Tabelle 9.

KJ in Azeton.

v	∞	96.7606	48.239	24.202	H_2O
p	26.83894	26.66124	26.48812	26.15574	5.82681
s	0.797334	0.799048	0.800718	0.803923	1.000000
s/σ	1.000000	1.002150	1.004244	1.008264	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.002150	0.004244	0.008264	
$\mathfrak{V}$		2000.07	2001.67	2000.00	
$\mathfrak{v}$		500.26	1004.26	2000.00	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		3.99806	1.99318	1.00000	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right)$		8.594	8.459	8.264	
$1000\ \mathfrak{V}/\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) v_0$		208.014	204.723	200.003	
φ		0.499	3.790	8.510	

$v_0 = 24.202$

$A = 166.12$

$Q = 0.99919$

$A/\sigma Q = 208.513$

$t = 14.600$

Tabelle 10.

KJ in Alkohol.

v	∞	99.960	49.898	24.963	12.495	H_2O
p	27.08045	26.92709	26.77998	26.48771	25.91802	5.82477
s	0.794989	0.796468	0.797887	0.800712	0.806200	1.000000
s/σ	1.000000	1.001860	1.003645	1.007198	1.014102	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.001860	0.003645	0.007198	0.014102	
$\mathfrak{V}$		2002.04	2000.02	2000.60	2000.00	
$\mathfrak{v}$		250.25	500.84	1001.39	2000.00	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		8.00016	3.99333	1.99782	1.00000	
$1000\,\mathfrak{V}/\mathfrak{v}\cdot\left(\frac{s}{\sigma}-1\right)$		14.880	14.556	14.380	14.102	
$1000\,\mathfrak{V}/\mathfrak{v}\cdot\left(\frac{s}{\sigma}-1\right)v_0$		185.929	181.873	179.682	176.204	
φ		23.221	27.277	29.468	32.946	

$v_0 = 12.495$

$A = 166.12$

$Q = 0.99921$

$A/\sigma Q = 269.150$

$t = 14.40$

Tabelle 11.

$^1/_2 HgCl_2$ in Alkohol.

v	∞	47.807	29.903	11.955	6.0037	H_2O
p	27.07441	26.81489	26.55485	26.04041	25.01840	5.82273
s	0.795027	0.797534	0.800043	0.805004	0.814896	1.000000
s/σ	1.000000	1.003155	1.006309	1.012550	1.024992	
$s/\sigma - 1$	0.000000	0.003155	0.006309	0.012550	0.024992	
$\mathfrak{V}$		2000.65	1997.72	1996.04	2000.55	
$\mathfrak{v}$		251.25	501.77	1002.42	2000.55	
$\mathfrak{V}/\mathfrak{v}$		7.96274	3.98135	1.99122	1.00000	
$1000\,\mathfrak{V}/\mathfrak{v}\cdot\left(\frac{s}{\sigma}-1\right)$		25.065	25.061	24.990	24.992	
$1000\,\mathfrak{V}/\mathfrak{v}\cdot\left(\frac{s}{\sigma}-1\right)v_0$		150.828	150.803	150.031	150·045	
φ		19.67	19.70	20.47	20.45	

$v_0 = 6.0037$

$A = 135.45$

$Q = 999.28$

$A/\sigma\, Q = 170.50$

$t = 14.20$

Tabelle 6b.

AR und AR' für $C_2H_4(COOH)_2$ in Wasser.

v	α	$n - n_0$	$1000v(n - n_0)$	$\varphi/3$	AR	AR'
11.889	2° 12′ 30″	0.000557	6.619	13.449	20.07	11.89
3.0001	4° 22′ 1″	0.002171	6.517	13.492	20.01	11.85

Tabelle 12.

Molekularrefraktionen (alkoholische Lösungen)

v	α	$n - n_0$	$1000v(n-n_0)\varphi$	$(n_0-1)\varphi$	AR	AR'
Bernsteinsäure, $\frac{1}{2}C_2H_4(COOH)_2$						
2.9961	4° 5′ 57″	0.001872	5.609	39.81	14.490	20.10	11.95
5.919	2° 56′ 39″	0.000967	5.789	39.27	14.293	20.08	11.93
11.958	1° 5′ 23″	0.000428	5.827	39.12	14.271	20.10	11.94
23.919	1° 29′ 28″	0.000248	5.937	38.94	14.175	20.11	11.94
Jodkadmium, $\frac{1}{2}CdJ_2$						
6.022	6° 0′ 57″	0.004019	24.20	31.75	11.57	35.77	20.35
11.998	4° 16′ 7″	0.002029	24.34	31.67	11.54	35.88	20.42
24.028	3° 2′ 4″	0.001026	24.65	31.40	11.44	36.09	20.53
48.184	2° 10′ 7″	0.000526	25.34	30.44	11.09	36.43	20.70
96.258	1° 32′ 20″	0.000270	25.99	29.27	10.67	36.66	20.80
Jodkalium, KJ						
12.495	4° 14′ 13″	0.001999	24.978	32.95	11.99	36.99	21.06
24.963	3° 0′ 39″	0.001011	25.237	29.73	10.73	35.96	20.42
48.898	2° 8′ 52″	0.000515	25.687	27.28	9.93	35.61	20.68
Quecksilberchlorid, $\frac{1}{2}HgCl_2$						
6.0037	4° 16′ 00″	0.002028	12.174	20.45	7.44	19.61	11.24
11.955	2° 59′ 26″	0.000998	11.935	20.47	7.45	19.38	10.98
23.903	2° 6′ 17″	0.000495	11.829	19.70	7.17	19.01	10.89
47.807	1° 28′ 37″	0.000244	11.664	19.67	7.16	18.80	10.78

Tabelle 13.

Molekularrefraktionen (azetonische Lösungen).

v	α	$n-n_0$	$1000v(n-n_0)$	φ	$(n_0-1)\varphi$	AR	AR'
			Bernsteinsäure, $^1/_2 C_2H_4(COOH)_2$				
3.004	4° 15′ 50″	0.002023	6.076	38.10	13.931	20.01	11.86
6.007	3° 4′ 2″	0.001047	6.292	37.56	13.734	20.03	11.86
12.004	2° 11, 21″	0.000535	6.416	37.47	13.699	20.12	11.91
24.176	1° 34′ 33″	0.000277	6.694	37.18	13.175	20.29	12.02
			Jodkadmium, $^1/_2 CdJ_2$				
6.031	6° 12′ 3″	0.004263	25.712	31.00	11.352	37.06	21.02
11.990	4° 24′ 32″	0.002161	25.909	30.52	11 178	37.09	21.04
24.275	3° 6′ 39″	0.001077	26.154	29.90	10.956	37.10	21.04
48.155	2° 15′ 24″	0,000567	27.319	29.10	10.656	37.96	21.49
96.951	1° 37′ 17″	0.000293	28.408	27.39	10.031	38.44	21.72
			Jodkalium, KJ.				
24.202	3° 42′ 47″	0.001535	37.150	8.510	3.109	40.26	22.27
48.239	2° 39′ 37″	0.000787	37.963	3.790	1.385	39.35	21.67
96.760	1° 53′ 32″	0.000399	38.627	0.479	0.182	38.91	21.36

Aus dem glatten Verlauf der in den vorstehenden Tabellen angegebenen Zahlen erkennt man, daß es gelungen ist, die erstrebte Genauigkeit in der Messung der Dichte und Brechungsdifferenz zu erreichen; um daraus definitive Schlüsse zu ziehen auf das Verhalten der Molekularrefraktion in nichtwäßrigen Lösungen, müßte das Material natürlich vermehrt werden. Verfasser hätte dies gern selbst getan, indessen beanspruchten die Versuche aus den oben angegebenen Gründen und infolge der zahlreichen Vorversuche einen ganz unvorhergesehenen Zeitaufwand, und es muß daher die Vermehrung des Materials auf später verschoben werden. Wegen langer Krankheit und des bereits erfolgten Eintritts in eine Berufsstellung ist der Verfasser zurzeit leider nicht in der Lage, diese selbst auszuführen; doch dürfte für folgende Schlüsse das vorliegende Material genügen.

§ 11.

Gang der Refraktion.

Derselbe wird beeinflußt von der molekularen Brechungsdifferenz und dem Molekularvolumen. Was zunächst die molekulare Brechungsdifferenz anbetrifft, so ist sie ebenfalls wie bei wäßrigen Lösungen eine Funktion der Konzentration, sie nimmt mit steigender Verdünnung zum Teil recht beträchtlich zu (mit Ausnahme von $HgCl_2$ in Alkohol). Dieser Zunahme der molekularen Brechungsdifferenz steht aber gegenüber eine Abnahme des Molekularvolumens φ, und aus dem Zusammenwirken dieser beiden Faktoren resultiert schließlich das Verhalten der Molekularrefraktion. Da $1000\,v \cdot \Delta n$ mit wachsender Verdünnung steigt, φ dagegen fällt, so sind im allgemeinen folgende Fälle möglich:

1. das Wachstum von $1000\,v \cdot \Delta n$ wird durch die Zunahme von φ gerade kompensiert: die Refraktion bleibt konstant;

2. die Abnahme von φ ist nicht so stark, daß sie die Zunahme von $1000\,v \cdot \Delta n$ kompensieren könnte: die Molekularrefraktion wächst mit steigender Verdünnung (bisher bei wäßrigen Lösungen fast ausschließlich beobachtet);
3. das Molekularvolumen nimmt so stark ab, daß sich trotz der Zunahme der molekularen Brechungsdifferenz eine Abnahme der Refraktion ergibt.

Der erste Fall tritt annähernd bei Bernsteinsäure ein; bei CdJ_2 vermag die eintretende Kontraktion die Zunahme von $1000\,v \cdot \Delta n$ nicht mehr zu kompensieren, und das Resultat ist ein Anstieg der Refraktion mit wachsender Verdünnung, während bei KJ eine derartig starke Kontraktion eintritt, daß die Refraktion mit abnehmender Konzentration ebenfalls fällt. Was also auf den Gang von AR (und damit auch von AR') von entscheidendem Einfluß ist, ist der Gang des Molekularvolumens, der namentlich bei KJ in Azeton eine Größe erreicht, wie sie bisher noch nicht beobachtet worden ist. Im weiteren entsteht nun die Frage, ob auch hier, wie es von Herrn Heydweiller für wäßrige Lösungen nachgewiesen ist, die mit der Verdünnung fortschreitende Dissoziation diesen Gang erklärlich macht, d. h. auf das Molekularvolumen einen direkten, auf die Molekularrefraktion also einen indirekten Einfluß ausübt. Um diese Frage zu entscheiden, sind in der folgenden Tabelle die Dissoziationsgrade i der Lösungen, aus denen die φ berechnet sind, zusammengestellt. Sie sind berechnet für KJ in Azeton nach Lemme[1]), für KJ in Alkohol nach Völlmer[2]), für CdJ_2 nach Dutoit und Aston[3]), für $HgCl_2$ nach Fitzpatrik[4]) und für Bernsteinsäure nach Bestimmungen des Verfassers.

---

1) W. Lemme, Azeton als Lösungsmittel, Glauchau, R. Dulce, 1897.

2) B. Völlmer, Ann. d. Phys. **52**, 328, 1894.

3) P. Dutoit und E. Aston, Compt. rend. **125**, 242, 1897.

4) T. C. Fitzpatrik, Phil. Mag. (5) **24**, 378, 1887.

Tabelle 14.

	Wasser				Alkohol				Azeton			
					KJ							
v	AR [1]	AR' [1]	φ [1]	i [2]	AR	AR'	φ	i	AR	AR'	φ	i
0.33	36.56	21.17	48.5	0.73								
0.5	36.58	21.24	47.8	0.77								
1	36.61	21.32	46.9	0.79								
2	36.72	21.40	46.1	0.82								
12					36.99	21.06	32.95	0.42				
24					35.96	20.42	29.73	0.44	40.26	22.27	8.51	0.38
48					35.61	20.18	27.28	0.47	39.35	21.67	3.79	0.39
96									38.91	21.36	0.48	0.40
					CdJ_2							
v	AR [1]	AR' [1]	φ [1]	i [2]	AR	AR'	φ	i	AR	AR'	φ	i
0.5	35.29	20.22	35.68	0.08								
1	35.29	20.30	34.47	0.10								
2	35.30	20.33	33.20	0.12								
4	35.32	20.35	31.89	0.16								
6					35.77	20.35	31.75	0.32	37.06	21.02	31.00	0.85
12					35.88	20.42	31.67	0.40	37.09	21.04	30.52	0.88
24					36.09	20.53	31.40	0.48	37.10	21.04	29.90	0.91
48					36.43	20.70	30.40	0.60	37.96	21.49	29.10	0.93
96					36.66	20.80	29.77	0.72	38.44	21.72	27.39	0.94

1) Dinkhauser, Sitzungsberichte der Kais. Ak. d. Wissensch., Math.-naturw. Klasse, Bd. C. XIV, Abt. IIa, 1905, Wien.

2) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

Noch Tabelle 14.

	Wasser.				Alkohol.				Azeton.			
					$HgCl_2$							
v	AR [1]	AR' [1]	φ	i [2]	AR	AR'	φ	i				
6				0.02	19.61	11.24	20.45	0.04				
12	19.33	11.31	?	0.03	19.38	10.98	20.47	0.07				
24				0.04	19.00	10.89	19.70	0.11				
48				0.06	18.80	10.78	19.67	0.15				
					$C_2H_4(COOH)_2$							
v	AR	AR'	φ	i	AR	AR'	φ	i	AR	AR'	φ	i
3	20.01	11.85	40.48	0.04	20.10	11.95	39.81	0.13	20.01	11.86	38.10	0.06
6					20.08	11.93	39.27	0.17	20.03	11.86	37.56	0.08
12	20.07	11.89	40.35	0.07	20.10	11.94	39.12	0.25	20.12	11.91	37.47	0.11
24					20.11	11.94	38.94	0.36	20.19	12.02	37.18	0.19
48	—	—	40.08	0.10	—	—	38.85	0.47	—	—	36.23	0.38

Mit Hilfe des von diesen Beobachtern gegebenen Zahlenmaterials wurden die Grenzwerte der molekularen Leitvermögen graphisch extrapoliert und dann auf dem gewöhnlichen Wege der Dissoziationsgrad i bestimmt. Die Extrapolation hat, weil sich die Messungen in der Regel nur bis in verhältnismäßig geringe Verdünnungen erstrecken, keinen allzugroßen Anspruch auf Genauigkeit, infolgedessen auch die daraus berechneten Dissoziationsgrade; indessen dürften diese zur Entscheidung der vorliegenden Frage ausreichen, da es weniger auf die Absolutwerte des Dissoziationsgrades, als vielmehr auf das Verhältnis des Wachstums von i zum Wachstum von φ an-

1) M. Leblanc und P. Rohland, l. c. (ohne Konzentrationsangabe).
2) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

kommt. Zunächst scheint in Tabelle 14 durchaus keine gesetzmäßige Beziehung zwischen φ und i zu bestehen, so daß man leicht zu dem Schlusse verleitet werden könnte, daß bei nichtwäßrigen Lösungen ein Zusammenhang zwischen fortschreitender Dissoziation und Molekularvolumen nicht besteht. Versucht man aber, die Heydweillersche Formel auch hier anzuwenden, so ergibt sich, daß ebenso wie bei wäßrigen Lösungen die das Molekularvolumen bestimmende Größe $\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m}$, die dem $\frac{s-1}{m}$ bei wäßrigen Lösungen entspricht, sich als lineare Fnnktion des Dissoziationsgrades i darstellen läßt. Die nachfolgende Tabelle 15 gibt die für die einzelnen Lösungsmittel und Substanzen sich ergebenden Werte der Konstanten A und B, sowie einen Überblick über die Übereinstimmung zwischen den auf diese Weise berechneten und den beobachteten Werten von $\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m}$. Hierbei ist zu bemerken, daß die Werte von A und B für KJ in Azeton wegen des geringen Dissoziationsintervalles, das die Versuche einschließen, verhältnismäßig unsicher sind. Man kommt also auch im Falle der nichtwäßrigen Lösungen zu dem Resultat, daß die Dissoziation auf das Molekularvolumen kräftig wirkt und somit auch auf die Molekularrefraktion einen indirekten Einfluß ausübt.

Auch die Art dieser Einwirkung scheint dieselbe zu sein wie bei wäßrigen Lösungen; auch hier bewirken die ersten Spuren zugefügter Substanz eine größere Kontraktion als die späteren. Es liefert eben die fortschreitende Dissoziation immer neue Kontraktionszentren, die innerhalb ihrer Wirkungssphäre das sie umgebende Lösungsmittel beeinflussen. Je mehr solche Kontraktionszentren geschaffen werden, d. h. je stärker die Dissoziation ist, um so stärker muß das Lösungsmittel beeinflußt werden, um so größere Kontraktion muß eintreten und um so mehr muß φ fallen.

Nun hat die Refraktionsformel in erster Linie das Ziel, eine Funktion von n zu schaffen, die unabhängig von Dichteänderungen ist, z. B. solchen, die durch Temperatur und Druck hervorgerufen werden. Es fragt sich nun: Kann sie auch die durch die Dissoziation bewirkte Kontraktion eliminieren? Im

Tabelle 15.

Lösungen in

Alkohol				Azeton			
Jodkalium							
$A = 240{,}10^{-3}$, $B = 131{,}10^{-3}$				$A = 455{,}10^{-3}$, $B = 44{,}10^{-3}$			
v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.	v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} = 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.
12.5	0.42	176.20	176.78				
25.0	0.44	179.68	178.96	24.2	0.38	200.00	200.18
49.9	0.47	181.87	182 23	48.2	0 39	204.72	204.29
100.0	0.50	185.93	185.50	96 8	0.40	208.01	208.40
Jodkadmium							
$A = 203{,}3 \cdot 10^{-3}$, $B = 197{,}4 \cdot 10^{-3}$				$A = 205{,}5\ 10^{-3}$, $B = 156{,}3 \cdot 10^{-3}$			
v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.	v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.
6.0	0.32	199.85	199.49	6.0	0.85	199.58	199.16
12.0	0.40	199.94	200.76	12.0	0.88	200.06	199.64
24.0	0.48	200.20	200.23	24.3	0.91	200.70	201.11
48.2	0.60	201.17	200.94	48.2	0.93	201 48	202.09
96.3	0.72	202.34	202.65	97.0	0.94	203.19	202.59
Quecksilberchlorid							
$A = 161{,}0 \cdot 10^{-3}$, $B = 149{,}3 \cdot 10^{-3}$							
v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.				
6.0	0.04	150.05	149.77				
12.0	0 07	150.03	150.12				
30.0	0.11	150.80	150 59				
48.8	0.15	150.83	151.06				
Bernsteinsäure							
$A = 37{,}1 \cdot 10^{-3}$, $B = 34{,}3 \cdot 10^{-3}$				$A = 43{,}0 \cdot 10^{-3}$, $B = 35{,}6 \cdot 10^{-3}$			
v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.	v	i	$\left(\frac{s}{\sigma} - 1\right) \cdot \frac{1}{m} \cdot 10^3$ beob.	ber.
3.0	0.13	34.43	34.66	3.0	0.06	35.94	36.04
5.9	0.17	34.97	34.78	6.0	0.08	36.48	36.19
12.0	0.25	35.12	35.01	12.0	0.11	36.58	36.41
23.9	0.36	35.29	35 31	24.2	0.19	36 87	37.01
48.6	0.47	35.38	35.62	48.1	0.35	37.81	38.20

allgemeinen trifft das weder bei wäßrigen, wie schon die Herren Hallwachs und Dijken gezeigt haben, noch, wie aus den hier angestellten Versuchen hervorgeht, bei nichtwäßrigen Lösungen zu. In diesen Fällen erfolgt eben die Änderung von φ zu schnell, so daß dadurch die Zunahme der molekularen Brechungsdifferenz mit wachsender Verdünnung nicht kompensiert werden kann; es bleibt ein Rest von Zunahme der Refraktion, ein Verhalten, wie es bei wäßrigen Lösungen fast durchgängig der Fall ist und auch hier bei Jodkadmium auftritt. Wird der Abfall von φ noch stärker, so kann es zu einer Abnahme von AR und AR' kommen (KJ in Alkohol und Azeton), wie es auch von Herrn Rudolphi l. c. bei Chloralhydrat in Alkohol beobachtet worden ist. Nur dann, wenn die Kontraktion in mäßigen Grenzen bleibt, liefert die Refraktionsformel ihren Einfluß richtig, und die Refraktion bleibt konstant. Was also bestimmend auf den Gang der Molekularrefraktion einwirkt, ist der Gang des Molekularvolumens, das seinerseits wieder durch die mit der Verdünnung fortschreitende Dissoziation bestimmt wird.

§ 12. Absolutwert der Refraktion.

In einer früheren Arbeit[1]) hatten die Herren Leblanc und Rohland die Refraktion einer größeren Anzahl von Säuren und ihrer Natriumsalze in wäßriger Lösung untersucht. Dabei hatte sich ergeben, daß die Differenzen zwischen den Refraktionen von Säure und Salz größer waren bei den schwachen Säuren als bei den starken. Diese Verschiedenheit läßt sich nun auch einfach auf die Wirkung des Molekularvolumens zurückführen. Berechnet man nämlich aus den von Herrn Leblanc angegebenen Werten (s. l. c. p. 264—266) der Dichten die Molekularvolumina der dort untersuchten starken und schwachen Säuren und ihrer Na-Salze, so kommt man zu folgender Tabelle (Mittelwerte) p. 50:

1) M. Leblanc u. P. Rohland, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 262, 1896

Tabelle 16.[1])

Substanz	φ		AR		Differenzen der	
	Na-Salz	Säure	Na-Salz	Säure	φ	AR
Ameisen	26.7	35.2	17.11	14.10	8.5	3.11
Essig	41.4	52.9	24.74	21.50	11.5	3.24
Glykol	41.6	51.4	27.84	24.76	9.9	3.08
Propion	55.5	68.2	32.41	29.17	12 7	3.24
Äthyliden	55.9	67.9	35.74	32.49	12.0	3.25
Glyzerin	50.3	60.1	39.00	35.63	9.8	3.37
Butter	71.3	84.4	40.55	36.83	13.1	3.72
Monochloressig	47.6	61.8	32.89	29.70	14.2	3.17
Dichloressig	74.4	76.2	41.60	38.80	1 8	2.80
Trichloressig	80.1	83.5	50.24	48.11	2 4	2.13
Salpeter	29.6	30.0	18.87	17.32	0.4	1.55
Salz	16.3	17.8	15.88	14.39	1.5	1.49

Hierin treten deutlich zwei Gruppen hervor, deren zweite von den vier letzten Substanzen gebildet wird; bei diesen sind die Differenzen der Molekularrefraktionen von Säure und Salz kleiner als bei den ersten. Sieht man näher zu, so erkennt man, daß diejenige Gruppe von Substanzen, bei denen die großen Differenzen in den Refraktionen auftreten, von denen gebildet wird, bei denen auch die Differenzen der Molekularvolumina die größeren sind, die zweite Gruppe von denen, bei denen diese Differenzen die kleineren sind, was gerade erwartet werden muß, wenn man berücksichtigt, daß die Refraktionsformel eben den Kontraktionseinfluß nicht vollständig eliminiert; man muß also in all den Fällen, wo sehr beträchtliche Änderungen des Molekularvolumens in die Versuche eingehen, auch Änderung der Refraktion erwarten. Es entsprechen sich also: Große Differenzen der Molekularvolumina, große Differenzen der Re-

1) In obiger Tabelle 16 ist Trichlorbuttersäure weggelassen, da sie aus der Reihe herausfällt. Ob das auf einer irrtümlichen Bestimmung der Dichte beruht, konnte nicht nachgeprüft werden, ist aber wohl anzunehmen, denn Trichlorbuttersäure ist ein wenig scharf definierter Körper und kann daher leicht zu Irrtümern Anlaß geben.

fraktionen, kleine Differenzen der Molekularvolumina, kleine Differenzen der Refraktionen, so daß man zu dem Schlusse kommt, daß nicht nur der Gang, sondern auch der Absolutwert der Molekularrefraktion vom Molekularvolumen bestimmt wird.

Dieser Absolutwert aber wird anderseits auch wesentlich vom Lösungsmittel beeinflußt.

Wie bereits erwähnt, haben die Herren Leblanc und Rohland auch die vom Verfasser untersuchten Salze unter Anwendung von Azeton und Alkohol als Lösungsmittel untersucht, wobei sich zum Teil erhebliche Differenzen gegen die hier gefundenen Werte ergeben, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht

	CdJ_2			
	Leblanc und Rohland		Röhrs	
	v	AR	v	AR
Azeton	2.988	36.32	96	38.44
Alkohol	1.716	36.05	96	36.66
Wasser	?	35.33	—	—
	KJ			
Azeton	2.77	37.85	24	40.26
Alkohol	2.26	37.05	12	36.99
Wasser	?	36.49	—	—

Diese Differenzen dürften sich wohl auf folgende Weise erklären. Im allgemeinen sind die aus azetonischen Lösungen vom Verfasser gefundenen Werte größer als die aus Wasser berechneten; so steht dem größten Werte für KJ in Azeton von 40.26 gegenüber 36.72 in Wasser. Nun haben die Herren Leblanc und Rohland ihre Werte z. B. für Azeton aus 6 bis 7 prozentigen Lösungen berechnet. Soweit vom Verfasser Angaben über die Löslichkeit von KJ in Azeton gefunden worden

sind, ist dieselbe so gering, daß derartig konzentrierte Lösungen nicht herzustellen sind. Angaben darüber finden sich bei Krug und Elroy[1]) und Lemme[2]). Nach Krug und Elroy lösen bei 25° 100 Teile Azeton 2.930 Teile KJ; Lemme gibt darüber folgendes an:

t	% Gehalt
6.30°	2.14
25.25°	1.65
55.30°	0.99

Wenn die Herren Leblanc und Rohland solch konzentrierte Lösungen von 6 bis 7 % haben herstellen können, so ist zu vermuten, daß ihr Lösungsmittel stark wasserhaltig gewesen ist. In dieser Annahme wird man bestärkt durch die Angabe der Dichte des von ihnen für die KJ Lösungen verwendeten Azetons. Sie betrug $d^{20}/_{20} = 0.8629$, während die Dichte des vom Verfasser bei seinen Versuchen verwendeten Azetons in der Gegend von 0.79 lag. Schon die geringen Mengen KJ, die zur Vorstellung der hier verwendeten Lösungen erforderlich waren (0.2—0.8 %), lösten sich sehr schwer, und die Originallösung konnte nur dadurch erhalten werden, daß die ungefähr abgewogene Menge KJ tagelang im luftdicht verschlossenen Kolben durch ein Schüttelwerk mit Azeton geschüttelt wurde. Daß in der Tat der Wassergehalt des Azetons die Löslichkeit ungemein beeinflußt, zeigt folgender Versuch: Eine genügende Menge KJ wurde fein gepulvert in einem luftdicht verschlossenen Kölbchen mit Azeton zusammengebracht und 50 Stunden lang geschüttelt. Danach ergab eine rohe Bestimmung des Prozentgehaltes (durch Verdampfen) $p = 3.1$ %. Wurde dagegen Azeton verwendet, das durch Wasserzusatz auf die Dichte von ungefähr 0.86 gebracht wurde, so stieg die Löslichkeit auf 31 %. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Alkohol, so daß dadurch die abweichenden Werte der Herren Leblanc und Rohland wohl zu erklären sein dürften. Infolge des Wassergehaltes des Lösungsmittels müssen sie sich aber mehr den aus Wasser berechneten Werten nähern; aus eben demselben Grunde ist zu vermuten, daß auch die

1) Krug und Mc. Elroy, Chem. Zentralblatt 2, 157, 1897.
2) Lemme, l. c.

Molekularvolumina der Herren Leblanc und Rohland von den hier gefundenen Werten abweichen werden; sie müssen infolge der geringeren Kontraktion wesentlich höher ausfallen. Das ist nun auch tatsächlich der Fall, wie folgende Tabelle erkennen läßt, in der, um wenigstens annähernd einen Vergleich zu ermöglichen, die vom Verfasser aus den konzentriertesten Lösungen berechneten Werte mit denen zusammengestellt sind, die sich nach den Dichteangaben von Leblanc und Rohland aus deren verdünntesten Lösungen ergeben.

	L. u. R.		CdJ_2	R.
	v	φ	v	
Azeton	2.96	30.6	6	31.0
Alkohol	1.72	36.0	6	31.75
Wasser	2	33.2	—	—
		KJ		
Azeton	2.8	40.76	24	8.51
Alkohol	2.3	47.6	12	32.95
Wasser	?	46	—	—

Genügende Übereinstimmung ergibt sich bei CdJ_2 in Azeton; dort ist aber auch ein fast wasserfreies Lösungsmittel ($d = 0.7998$) verwendet worden.

Infolge dieser größeren Molekularvolumina müßten sich bei den Herren Leblanc und Rohland nun eigentlich auch größere Werte von AR und AR′ ergeben; daß das im allgemeinen nicht der Fall ist, hat seinen Grund darin, daß für nichtwasserhaltige Lösungsmittel die molekulare Brechungsdifferenz wesentlich höher ist als für Wasser und wasserhaltige Lösungsmittel.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die von Kohlrausch und Hallwachs eingeführte Methode der Dichtebestimmung für wäßrige Lösungen läßt sich mit demselben Grade der Genauigkeit auf nichtwäßrige Lösungen

übertragen. Wenn auch die durch den Temperaturgang bewirkten Fehler bei diesen größer werden, so werden dafür die Fehler kleiner, die durch die Reibung des Aufhängedrahtes an der Flüssigkeitsoberfläche entstehen. Beide Einflüsse kompensieren sich etwa. Ebenso läßt sich das Hallwachssche Doppeltrogrefraktometer für Messungen an nichtwäßrigen Lösungen benutzen; es können damit Brechungsdifferenzen bis zu ungefähr 3.10^{-4} bestimmt werden.

2. Für die untersuchten Substanzen und Lösungsmittel ist festgestellt worden der Verlauf des Molekularvolumens in seiner Abhängigkeit von der Konzentration. Es hat sich ergeben, daß bei wachsender Verdünnung ein im Vergleich zu wäßrigen Lösungen viel stärkerer Abfall des Molekularvolumens eintritt, der, wenn er auch in einzelnen Fällen mit sehr geringen Änderungen des Dissoziationsgrades parallel geht, trotzdem durch die Einwirkung der fortschreitenden Dissoziation zu erklären ist und sich nach der Heydweillerschen Formel berechnen läßt.

3. hat sich gezeigt, daß auch im Falle der nichtwäßrigen Lösungen eine starke Abhängigkeit der Äquivalentrefraktion von der Konzentration vorhanden ist, die auf Rechnung des Molekularvolumens gesetzt werden muß, so daß sich dadurch eine indirekte Einwirkung der Dissoziation auf die Äquivalentrefraktion ergibt. Ebenso erklären sich die von den Herren Leblanc und Rohland gefundenen verschiedenen Differenzen zwischen den Äquivalentrefraktionen der starken Säuren und ihrer Na-Salze einerseits und der schwachen Säuren und ihrer Na-Salze anderseits aus den Werten der Molekularvolumina.

4. Die Absolutwerte der Äquivalentrefraktion sind abhängig vom Lösungsmittel; sie sind im allgemeinen von den untersuchten Lösungsmitteln am höchsten in Azeton, am niedrigsten in Wasser; Alkohol nimmt eine Mittelstellung ein.

Vorstehende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Hallwachs im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden angefertigt worden. Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine mannigfachen Ratschläge und die stets rege Anteilnahme, die er am Fortschreiten der Arbeit genommen hat.

Herrn Prof. Dr. Heydweiller bin ich für die gütige Übernahme des Referates zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich bin am 3. November 1873 in Dresden geboren, widmete mich zunächst dem Volksschullehrerberuf und bestand Michaelis 1899 die Reifeprüfung am Gymnasium zum heiligen Kreuz in Dresden. Darauf studierte ich Mathematik und Physik an der Kgl. Technischen Hochschule in Dresden und schloß mein Studium mit der Ablegung der Prüfung für das höhere Lehramt ab. Ostern 1903 bis 1907 war ich als Assistent am Physikalischen Institut in Dresden tätig und wurde dann als Oberlehrer für Mathematik und Physik an der Öffentlichen Handelslehranstalt der „Dresdner Kaufmannschaft“ angestellt.